#### (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

## (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



## 

## (43) 国際公開日 2003年12月11日(11.12.2003)

**PCT** 

## (10) 国際公開番号 WO 03/101585 A1

(51) 国際特許分類7:

B01D 39/20, 46/00, F01N 3/02

(21) 国際出願番号:

PCT/JP03/05972

(22) 国際出願日:

2003年5月14日(14.05.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ: 特願2002-157966

2002年5月30日(30.05.2002)

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本 碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒 467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂本 浩文 (SAKAMOTO, Hirofumi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社 内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 波邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都 台東区 浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タ ワービル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

/続葉有/

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURAL BODY

(54) 発明の名称: ハニカム構造体

(c)

(a) 10 1b 1 a 1 b 21 1 a 1 b WO 03/101585 A1

3 (3b)

(57) Abstract: A honeycomb structural body (10) formed by connecting, to each other, a plurality of honeycomb segments (1, 2) having a plurality of flow holes (4) of square shape in cross section formed between partition walls (3) by crossing the plurality of partition walls (3) perpendicular to each other, wherein the structure of the honeycomb structural body (10) having a compressive strength larger than that of the honeycomb segments (2) forming the other portions of the honeycomb structural body (10) is provided to at least a part of the honeycomb segments (1) forming the outer periphery (5) of the honeycomb structural body (10).

(57) 要約: 複数の隔壁3が相互に垂直に交差して、各隔壁3間 に断面形状が矩形の流通孔4が複数形成されている複数のハ ニカムセグメント1、2を接合してなるハニカム構造体10に あって、ハニカム構造体10の外周5を構成するハニカムセグ メント1の少なくとも一部に、ハニカム構造体10のその他の 部位を構成するハニカムセグメント2より、圧縮強度が大きな 構造を設ける。

TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 03/101585 PCT/JP03/05972

#### 明細書

ハニカム構造体

## 技術分野

本発明は、ハニカム構造体に関する。より詳しくは、複数のハニカムセグメントを組み合わせて構成されるハニカム構造体に関する。

#### 背景技術

セラミックス質のハニカム構造体は、耐熱性に優れるセラミックス質の特性を 生かし、ボイラー等の燃焼装置、又はディーゼルエンジン等の内熱機関、化学反 応機器、燃料電池用改質器等に適用される触媒担体、或いは排ガス中の粒子状物 質を捕集除去するフィルター等の各種用途に盛んに用いられている。

これらハニカム構造体は、その外周側面を把持されてケース内に設置されるが、継続的に大きな振動を受けるエンジン近傍に設置される場合等の如く、その外周を大きな力で把持して設置する場合が多い。従って、比較的大きな力で把持してケース内に設置した場合でも、破損等を生じることがないように、外周側面での圧縮強度が大きなことも、実用上は極めて重要となる。

また、例えば、排ガス浄化フィルターとして用いるハニカム構造体では、ハニカム構造体内に溜まったカーボン微粒子を燃焼、除去するフィルター再生工程が行われる。このフィルター再生工程は、ハニカム構造体を局所的な高温化に曝すものであり、この際、ハニカム構造体は、各部位間での熱膨張較差に起因して局所的に熱応力が増大するため、比較的短期間の使用でクラック等が生じ易いという問題がある。

更に、排ガス浄化用の触媒体又はフィルター等として用いられるハニカム構造体にあっては、より一層の熱容量の低減、圧力損失の低減、又は捕集効率の向上等を図ることにより浄化性能の格段の向上が求められており、それに対応してハニカム構造体の隔壁の薄壁化や高気孔率化が進行している。

ところで、局所的な高温化に曝されることによるクラック等の発生問題への対応策の一つとして所望の形状となるように複数のハニカムセグメントを、接合材

を介して接合して製造したハニカム構造体が提案されている(特公昭61-51 240号公報、及び特開平8-28246号公報参照)。

また、構造体全体を一体的に作成するハニカム構造体の場合には、構造体の外 周を大きな力で把持した際にも、充分な圧縮強度を付与するものとして、外周部 分の隔壁を内部の隔壁よりも厚くした構造、又は同隔壁の気孔率を小さくした構 造が提案されている(特開昭54-150406号公報、特開昭55-1471 54号公報等参照)。

しかし、複数のセグメントを接合して構成したいわゆるセグメントタイプのハニカム構造体を、ケースに把持して使用した際に、特定の部位で選択的に生じる破損の防止策については何ら考慮されておらず、それ故、実装した場合に、必ずしも充分な性能が得られるものではなかった。また、全体を一体的に成形して製造するハニカム構造体では、ハニカム構造体の外周部分の隔壁全体を、内部の隔壁よりも厚くしたり、気孔率等を低くしたりしていたことから、熱容量、及び圧力損失の増大、又は捕集効率の低減が著しく、所望の圧縮強度を満足させながら、時代の要請に応じた高い浄化性能を達成することはできなかった。

更に、全体を一体的に成形して製造するハニカム構造体にあっては、外周部分の隔壁を内部の隔壁よりも厚くしたハニカム構造体や、外周部分のセル密度を内部のセル密度よりも大きくしたハニカム構造体を作製する際には、押出し成形時に、隔壁厚さやセル密度を大きく変化させると、ハニカム構造体各部で、押出し抵抗について較差が大きくなり、得られるハニカム構造体に成形不良が生じ易いという問題があった。同様に、外周部分の隔壁を内部の隔壁よりも気孔率の小さなハニカム構造体等を作製する際には、通常は、該当部分に使用する材料を気孔率が小さくなるような材料に代えることで対応していたが、このような方法では、隔壁の気孔率に所望の変化を持たせることが極めて困難であった。

#### 発明の開示

本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、ハニカム構造体の使用時におけるクラック等の発生を高度に抑制することができるとともに、実用上充分な圧縮強度を維持しながら、高い浄化性能等の性能を

発揮することができるハニカム構造体を提供することにある。

本発明者は、上述の課題を解決すべく、鋭意研究した結果、まず、ハニカムセ グメント毎に、隔壁厚さ、隔壁の密度、セル密度、又はセル形状等の圧縮強度に 寄与する構造を変化させ、圧縮強度の大きなハニカムセグメントによりハニカム 構造体の外周を構成させることで、従来の全体を一体的に作製されるハニカム構 造体が有する成形不良等の問題を解決し得ることを見出した。また、本発明者は 、更に研究を重ねたところ、ケースに把持して使用した際に、複数のハニカムセ グメントを接合したハニカム構造体では、セメント等の接合材の存在により、ハ 二カム構造体の把持により一のハニカムセグメントにかかった応力が、当該ハニ カムセグメントに存する隔壁の変形のみでしか緩和できず、当該応力をハニカム 構造体全体の隔壁の変形で緩和することが可能な全体を一体に作製されるハニカ ム構造体と異なり、その構造特質上、各ハニカムセグメントで圧縮強度に較差を 生じ易いことを見出した。また、更に破損個所を検討したところ、流通孔の流路 方向に対して垂直な断面における隔壁長さ方向が、各隔壁が外周壁に接続する位 置で、ハニカム構造体の外周接線に対して20~70°となる隔壁を含むハニカ ムセグメントで、選択的に生じていることを見出し、当該ハニカムセグメントの みについて、圧縮強度を大きくする構造を適用することで、前述した従来の問題 を解決し得ることを見出し、本発明を完成させたものである。

即ち、本発明によれば、複数の隔壁が相互に垂直に交差して、隔壁で規定される断面形状(流通孔流路方向に対して垂直方向の断面形状を意味する。)が四角形の流通孔が複数形成されている複数のハニカムセグメントの接合体からなるハニカム構造体であって、

該ハニカム構造体の外周部の少なくとも一部を構成するハニカムセグメントの少なくとも一部が、該ハニカム構造体のその他の部位を構成するハニカムセグメントより、圧縮強度が大きな構造を備えているものであることを特徴とするハニカム構造体が提供される。

ここで、本明細書中、「圧縮強度」とは、各ハニカムセグメントを接合したハニカム構造体を、静水圧により加圧した際に、各ハニカムセグメントで破損を生じる圧力を意味する。もっとも、ここでの圧縮強度は、主に、流通孔流路方向の

垂直方向の圧力に対するものとなる。

本発明においては、ハニカム構造体の外周を構成するハニカムセグメントのうち、流通孔の流路方向に対して垂直な断面における隔壁長さ方向(以下、単に「隔壁長さ方向」ということがある。)が、各隔壁が外周壁に接続する位置におけるハニカム構造体の外周接線に対して20~70°の角度となる隔壁を含むハニカムセグメントが、ハニカム構造体のその他の部位を構成するハニカムセグメントより、圧縮強度が大きな構造を備えていることが好ましい。

より具体的には、ハニカム構造体の外周を構成するハニカムセグメントのうち、隔壁長さ方向が、各隔壁が外周壁に接続する位置におけるハニカム構造体の外周接線に対して20~70°の角度となる隔壁を含むハニカムセグメントが、ハニカム構造体のその他の部位を構成するハニカムセグメントより、平均隔壁厚さの大きな隔壁で構成されているか、ハニカム構造体のその他の部位を構成するハニカムセグメントより、気孔率の小さな隔壁で構成されているか、ハニカム構造体のその他の部位を構成するハニカムセグメントより、セル密度の大きなことが好ましい。

また、本発明においては、ハニカム構造体の外周を構成するハニカムセグメントのうち、隔壁長さ方向が、各隔壁が外周壁に接続する位置におけるハニカム構造体の外周接線に対して20~70°の角度となる隔壁を含むハニカムセグメントが、断面形状が矩形である各流通孔の対角を結ぶ隔壁を更に有し、各隔壁間に、径方向の断面形状が三角形の流通孔が形成されているものも好ましい。

更に、本発明によれば、複数の隔壁が相互に垂直に交差して、各隔壁間に、径 方向の断面形状が矩形の流通孔が複数形成されている複数のハニカムセグメント を接合してなるハニカム構造体であって、ハニカム構造体の外周を、隔壁長さ方 向が、各隔壁が外周壁に接続する位置におけるハニカム構造体の外周接線に対し て0°以上20°未満、又は70°より大きく90°以下となる隔壁のみからな るハニカムセグメントで構成することを特徴とするハニカム構造体が提供される

以上のように、本発明においては、単に、ハニカム構造体の外周部を、圧縮強度が大きな構造とするのではなく、ハニカム構造体を構成するハニカムセグメン

ト単位で、隔壁厚さ、隔壁の密度、又はセル密度等の圧縮強度に関与する構造を変化させている。従って、容易にハニカム構造体の各部で材料等を異ならしめることができ、隔壁の密度を大きく変化させることができる。同様に、隔壁厚さやセル密度を大きく変化させても隔壁の変形が全くないハニカム構造体とすることができる。

また、本発明においては、「隔壁長さ方向が所定の外周接線に対して20~70°となる隔壁を含むハニカムセグメント」という特定の位置に設置するハニカムセグメントのみを隔壁厚さ、隔壁の密度、及びセル密度等を大きくするため、所望の圧縮強度を維持しながらも、高い浄化性能等の性能を発揮することができる。特に、薄壁化、高気孔率化したハニカム構造体では、圧縮強度の確保も重要となるため、薄壁化、高気孔率化による性能向上の要請を満たしながら、実用上必要な圧縮強度の確保し得る点で有益である。

#### 図面の簡単な説明

図1(a)は、本発明に係るハニカム構造体の一の実施形態を模式的に示す上面図、並びに図1(b)及び図1(c)は、その一部拡大図である。

図2は、本発明に係るハニカム構造体において、各ハニカムセグメントの隔壁 におけるハニカム構造体径方向断面の隔壁長さ方向と、ハニカム構造体の外周接線との位置関係を模式的に示す一部拡大図である。

図3は、実施例1のハニカム構造体と比較例1のハニカム構造体についての圧縮強度の結果を示すグラフである。

なお、上記図面において、下記符号は、それぞれ以下に示すような部材または 構造体をそれぞれ示す。

## (符号の説明)

1、1 a、及び1 b並びに2 は、それぞれハニカムセグメントを、3、3 a、及び3 bは、それぞれ隔壁を、4 は、流通孔を、5 は、外周(壁)を、1 0 は、ハニカム構造体を、そして、2 1 は、接合材を示す。

## 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて具体的に説明する。図1 (a)は、本発明におけるハニカム構造体の実施の形態を、模式的に示す上面図であり、図1 (b)及び図1 (c)は、ハニカム構造体におけるそれぞれ特定の位置のハニカムセグメントの一部拡大図であり、図2は、本発明に係るハニカム構造体において、各ハニカムセグメントにおける隔壁長さ方向と、ハニカム構造体の外周接線との位置関係を模式的に示す一部拡大図である。

図1に示すように、本発明のハニカム構造体10は、複数の隔壁3間に、断面 形状が矩形の複数の流通孔4を有するハニカムセグメント1、2を複数接合して なり、ハニカム構造体10の外周5を構成するハニカムセグメント1の少なくと も一部1aが、ハニカム構造体10のその他の部位を構成するハニカムセグメン ト2より、圧縮強度が大きな構造を備えるものである。

以下、具体的に説明する。

本発明におけるハニカム構造体 1 0 は、少なくとも物理的な性状において相異なる複数のハニカムセグメント、例えば、主として周辺部に配置されるセグメント 1 と主として中央部に配置されるセグメント 2 からなる接合体であり、ハニカム構造体が S i C 等の熱膨張率の大きな材料から構成されていても、使用時における局所的な熱応力の発生を低減してクラック等の発生を防止できるものである

また、本発明に係る接合体を構成する各ハニカムセグメントは、相互に垂直に 交差する各隔壁3間で規定される複数の流通孔4の断面形状が四角形、即ち、正 方形や長方形であるから、各セグメントの押し出し成形用の口金の作製が極めて 容易となるばかりか、得られるハニカム構造体の耐熱衝撃性をも向上できるもの である。

更に、本発明のハニカム構造体10においては、その外周5を構成するように 配置される一連のハニカムセグメント1の内の一種である1aが、ハニカム構造 体10の外周5を構成するのに使用されるセグメント以外のセグメントであるハ ニカムセグメント2より、圧縮強度が大きな構造(以下、「高強度構造」と称す るすることもある。)を備えている。このように構成することにより、位置によ り異なる厚さの隔壁を有する一体型のハニカム構造体の製造時におけるような、 押出し抵抗較差による隔壁の変形等を全く生じることなく、所望の圧縮強度を有 するハニカム構造体を製造することができる。

図2に示すように、本発明においては、当該高強度構造を、流通孔4の流路方向に対して垂直な断面における隔壁長さ方向Xが、ハニカム構造体10の外周接線Tに対して、隔壁3が $20\sim70$ °の角度となる位置Cに位置する外周壁5の一部分に配置するハニカムセグメントとしては上述の角度となる隔壁3aを含むハニカムセグメント(以下、単に「低強度ハニカムセグメント」ということがある。)1aを配置させることが好ましく、当該隔壁長さ方向Xが、当該外周接線Tに対して $30\sim60$ °の角度となる隔壁3aを含むハニカムセグメント1aを配置させることがより好ましく、当該隔壁長さ方向Xが、当該外周接線Xに対してX0 X0 の角度となる隔壁X3 aを含むハニカムセグメントX1 aを配置させることが特に好ましい。

ハニカムセグメントを接合してなるハニカム構造体では、流通孔の流路方向に対して垂直な断面における隔壁長さ方向Xが上記範囲となる隔壁3 a を含むハニカムセグメント1 a は、圧縮強度が極めて小さいため、当該箇所をハニカムセグメント1 a を使用して集中的に補強することで、圧縮強度を効果的に大きくしながら、熱容量、及び圧力損失の増大、又は捕集効率の低減を極力抑えることが可能となるために、益々厳しくなる時代の要請に応じた高い浄化性能を発揮することができる。即ち、セグメント1 a はキャニング時の圧縮が斜め方向(いわゆる C軸)からかかるため、全体に圧縮荷重がかかったときに最初に破壊する部位に位置する。従って、ここを集中的に補強することで他の影響を最小限に抑えながら強度アップを図ることができるという効果が発揮されることとなる。

本発明におけるハニカム構造体10の外周部を構成する複数のハニカムセグメント1のうち、ハニカム構造体のその他の部位を構成するハニカムセグメントである1bや2と比べて、隔壁の平均厚さが厚いもの、隔壁の平均気孔率の小さいもの、又は大きなセル密度を有するものを上記低強度ハニカムセグメント1aとして使用することにより設けることができる。

本発明においては、高強度構造を上述の性質を有するセグメントの一種のみで 低強度ハニカムセグメント1aを構成してもよいが、上述したように集中的に補 強することにより浄化性能等の性能を損なうことなく圧縮強度を確保することができる点では、これら高強度構造の2種以上を組み合わせたものを設けることが好ましい。

本発明においては、各ハニカムセグメント1、2の隔壁厚さについて特に制限はないが、圧力損失や熱容量の増大等を抑制して所望の浄化性能を発揮させながら局所的な隔壁の破損を防止するという点からは、低強度ハニカムセグメント1aの隔壁3aの厚さとそれ以外のハニカムセグメント1b及び2の隔壁の厚さの比(低強度ハニカムセグメントの平均隔壁厚さ/基本ハニカムセグメントの平均隔壁厚さ)が1.1~5.0であることが好ましく、1.2~3.0であることがおり好ましく、1.2~2.0であることが特に好ましい。

また、1 a を含む各ハニカムセグメントの隔壁 3 は、圧力損失や熱容量の増大等を抑制して所望の浄化性能を発揮させるためには、上記の関係が成立する限りにおいて、その最大隔壁厚さは、0. 0 3  $\sim$  1. 3 mmが好ましく、0. 0 5  $\sim$  0. 8 mmがより好ましく、0. 1  $\sim$  0. 5 mmが特に好ましい。

本発明においては、各ハニカムセグメントを構成する隔壁3の平均気孔率についても特に制限はないが、熱容量の増大及び捕集効率の低減を抑制して所望の浄化性能を発揮させながら局所的な隔壁の破損を防止するという点から、低強度ハニカムセグメント1aを構成する隔壁3aの平均気孔率を、基本ハニカムセグメント1b、2を構成する隔壁3bの平均気孔率に対して5~90%小さくすることが好ましく、10~45%小さくすることが特に好ましい。

また、何れのハニカムセグメントを構成する隔壁であっても、圧力損失や所望の機械強度を確保するためには、上記の関係が成立する限りにおいて、隔壁の平均気孔率は、 $5\sim80\%$ が好ましく、 $10\sim70\%$ がより好ましく、 $20\sim65\%$ が特に好ましい。

本発明においては、各ハニカムセグメントのセル密度についても特に制限はないが、圧力損失の増大を防止させながら局所的な隔壁の破損を防止するためには、低強度ハニカムセグメント1aのセル密度を、基本ハニカムセグメント1b、2のセル密度に対して10~400%大きくすることが好ましく、15~200

%大きくすることがより好ましく、 $20 \sim 100$ %大きくすることが特に好ましい。

また、何れのハニカムセグメント1、2であっても、圧力損失や所望の機械強度を確保するためには、上記の関係が成立する限りにおいて、セル密度は、 $100\sim1500$ セル/ $in^2(15.5\sim232.5$ セル/ $cm^2)$ が好ましく、 $150\sim1200$ セル/ $in^2(23.3\sim186.0$ セル/ $cm^2)$ がより好ましく、 $200\sim900$ セル/ $in^2(31.0\sim139.5$ セル/ $cm^2)$ が特に好ましい。

なお、本発明においては、上記高強度構造を、ハニカムセグメント単位で設けるため、成形時などにおける隔壁の変形等を生じることなく、高い強度構造を有するハニカム構造体とすることができる。

より具体的には、隔壁厚さが 0.1 mm以下の薄壁のハニカム構造体や、気孔率 5 0 %以上の高気孔率のハニカム構造体について、低強度ハニカムセグメント 1 a の平均隔壁厚さと基本ハニカムセグメント 1 b、2 の平均隔壁厚さの比を 1.4~2.0 としたり、低強度ハニカムセグメント 1 a を構成する隔壁の気孔率を基本ハニカムセグメント 1 b、2 を構成する気孔率に対して 3~4 5 % 小さくしたり、低強度ハニカムセグメントのセル密度を、基本ハニカムセグメントのセル密度を、基本ハニカムセグメントのセル密度に対して 20~100%大きくしたりすることで薄壁化や高気孔率化による高い性能を確保しながら圧縮強度を効果的に向上させることができる。

本発明における高強度構造としては、更に、低強度ハニカムセグメント1 aに、断面形状が四角形である各流通孔の対角を結ぶ隔壁を更に設け、各隔壁間に、断面形状が三角形の流通孔を形成したものを挙げることができる。

本発明において、低強度ハニカムセグメント1 a における全流通孔中、当該断面形状が三角形の流通孔を設ける比率は、隔壁厚さ、気孔率等の圧縮強度に関与する他の構造、及び使用条件等を考慮して適切な範囲とすればよい。但し、圧力損失の増大を抑制しながら圧縮強度を効果的に向上させるためには、低強度ハニカムセグメント1 a における全流通孔中、10~70%の比率で当該断面形状が三角形の流通孔を設けることが好ましく、30~50%の比率で当該断面形状が三角形の流通孔を設けることがより好ましい。

更に、本発明における高強度構造としては、ハニカム構造体10の外周を構成するハニカムセグメント1のうち、図2に示すような流通孔の流路方向に対して垂直な断面における隔壁長さ方向Xが、各隔壁3が外周壁5に接続する位置Cにおけるハニカム構造体10の外周接線Tに対して上記範囲となる隔壁3aを含むハニカムセグメント1aを、当該範囲以外となる隔壁を含むハニカムセグメントで置換したもの、即ち、ハニカム構造体10の外周5を、流通孔の流路方向に対して垂直な断面における隔壁長さ方向Xが、各隔壁が外周壁に接続する位置Cにおけるハニカム構造体10の外周接線Tに対して、0°以上20°未満、又は70°より大きく90°以下の角度となる隔壁のみからなるハニカムセグメントで構成するものを挙げることができる。

このような高強度構造では、前述した隔壁厚さや隔壁の気孔率等を全く変更することなく、所望の圧縮強度を得ることができるので、より圧力損失や熱容量の増大等を抑制することができ、より高い浄化性能等を発揮することができる。なお、本発明においては、ハニカムセグメント1、2毎に、当該隔壁長さ方向Xを調整することができるため、一体で作製されるハニカム構造体と異なり、複雑な形状の口金の作製が不要であり、成形時に押出し抵抗較差による隔壁の変形を生じることもない。

本発明において、ハニカム構造体10の外周を構成するハニカムセグメント1は、より効果的に圧縮強度を高めるために、上記隔壁長さ方向Xが、各隔壁が外周壁に接続する位置Cにおける外周接線に対して0°以上20°未満、又は70°より大きく90°以下の角度となる隔壁のみからなるものが好ましく、当該隔壁長さ方向が、当該外周接線に対して0°以上15°未満、又は75°より大きく90°以下となるものがより好ましい。

なお、以上は、本発明における高強度構造の主なものについて説明したが、本 発明のハニカム構造体においては、圧縮強度を大きくすることができる構造であ れば、他の高強度構造を設けてもよいことはいうまでもなく、例えば、ハニカム 構造体をアルミナ等に担持された触媒等をコーティング、又は含浸させることで 、材料強度を向上させても、本発明の目的を達成できる。

本発明において、ハニカムセグメント1、2の材質としては、例えば、無配向

WO 03/101585

コーディエライト、配向コーディエライト、ムライトージルコン、ムライト、ジルコン、コーディエライトームライト、ムライトーチタン酸アルミニウム、クレーボンド炭化ケイ素、炭化珪素、金属シリコン及びジルコニアースピネル等からなる群より選ばれた少なくとも一種を主結晶相とするセラミックスを挙げることができ、中でも、耐熱性とともに熱伝導性に優れ、フィルター全体の高い熱伝導性を確保してフィルター各部の熱応力を低減することができる点で、炭化珪素、又は金属シリコンと炭化珪素とを主結晶とするものが好ましい。

また、本発明においては、ハニカム構造体10を構成するハニカムセグメント1、2の数について特に制限はないが、局所的な熱応力の発生を低減するためには、9個以上のハニカムセグメント1、2でハニカム構造体10を構成することが好ましい。また、把持時の破損が起こり易い部分のみを集中的に強度を向上させて、浄化性能等の基本性能低減させないようにするために、ハニカム構造体10の外周5を8個以上のハニカムセグメント1で構成することが好まして、12個以上のハニカムセグメント1で構成することがより好ましい。

また、本発明において流通孔4の形状は、断面形状が矩形であればよく、例えば、断面形状が正方形、長方形等のものを挙げることができる。もっとも、ハニカム構造体10の耐熱衝撃性をより向上させるためには、径方向の断面形状が長方形のものが好ましい。一方、径方向の断面形状が正方形の流通孔とすると、ハニカム構造体10の圧縮強度を向上させることができるため、ハニカム構造体10の外周5を構成するハニカムセグメント1の少なくとも一部については、当該径方向の断面形状が正方形の流通孔を有するものとすることも好ましい。

なお、本発明におけるハニカム構造体を、排ガス浄化フィルターとして用いる場合は、各ハニカムセグメント1、2における複数の流通孔4を、当該流通孔4が開口する両端面で、目封じ材により互い違いに目封じした構造とすればよい。

また、本発明におけるハニカム構造体10を、触媒体として用いる場合には、 隔壁3に、例えば、Pt、Pd、Rh等の触媒能を有する金属を担持させればよい。

本発明のハニカム構造体10は、上述したハニカムセグメント1、2を接合して一体化したものであるが、その接合構造、接合材種類等については特に制限は

なく、例えば、相隣接するハニカムセグメント同士1a、1bを、それぞれ対向する側面の一部で接合剤21により接合するものでもよく、当該対向する側面の全体で接合剤21により接合するものでもよい(図1(a)では、側面の全体で接合した例を示す)。また、接合材21としては、耐熱性、耐熱衝撃性に優れる点で耐熱性無機化合物を主成分とするものが好ましい。また、耐熱性無機化合物としては、例えば、前述したハニカムセグメント1、2と同様のセラミックス、及び金属を含有する繊維材料、又は水和セメント若しくは熱硬化セメント等のセメントの少なくとも一種を含有するものが好ましい。

なお、本発明におけるハニカム構造体10を構成する各セグメントは、セラミックス質のハニカム構造体で通常行われる方法で製造し、これをセラミック質の構造体の接合に使用される方法で接合すればよい。例えば、所望のセラミックス材料にバインダー及び分散剤等を添加した原料と所望量の水とを混錬した杯土を得、この杯土を押出し成形等により所望の形状のハニカムセグメントを成形し、乾燥後、又は更に焼成後、各ハニカムセグメントを接合することで得ることができる。

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## (実施例1)

WO 03/101585

セラミックス原料として、SiC粉75重量%及び金属Si粉25重量%の混合粉末を使用し、この混合粉末100重量部に、メチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロースからなるバインダー6重量部と、界面活性剤0.8重量部と、水22重量部とを投入、混練機で混練して可塑性の坏土を得た。

次いで、この坏土を押出成形して、図1(a)、2に示すように、円筒形状の外観を有するハニカム構造体10を、軸方向に16分割した形状に対応するハニカムセグメント1a、1b及び2を成形した。この際、流通孔流路方向に対する垂直方向の断面における隔壁長さ方向Xが、各隔壁3が外周壁(接合後にハニカム構造体の外周壁を構成するものである。)5に接続する位置で、外周接線Tに対して20~70°となる隔壁を含む4つのハニカムセグメント1aは、総ての隔壁の厚さを0.432mmとし、外観の寸法を、35mm×35mm×154

mmとした。一方、その他のハニカムセグメント1 b、 2 については、総ての隔壁の厚さを 0 . 3 0 4 mmとした。また、総てのハニカムセグメント 1 、 2 で、流通孔 4 の断面形状は正方形とし、セル密度は 3 0 0 セル/ 1  $n^2$  (4 6 . 5 セル/ 1 0 0 とした。

次いで、各ハニカムセグメントをマイクロ波及び熱風で乾燥した後、各ハニカムセグメントの側面に、セメントからなる接合剤を塗布して、各ハニカムセグメントを接合、一体化し、更に、Ar雰囲気中で約1550℃で焼成し、143mmφ×154mmLのハニカム構造体を製造した。なお、各ハニカムセグメントを構成する隔壁の気孔率は、ほぼ52%で同一であった。

## (比較例1)

実施例1において、図1、2に示す、流通孔流路方向に対する垂直方向の断面における隔壁長さ方向Xが、各隔壁3が外周壁(接合後にハニカム構造体の外周壁を構成するものである。)5に接続する位置で、外周接線Tに対して20~70°となる隔壁を含む4つのハニカムセグメント1aについても、隔壁の厚さを0.304mmとしたこと以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

#### (評価方法)

実施例1及び比較例1に記載の製造方法で作製したハニカム構造体をそれぞれ、5個作製し、以下に示す圧縮強度の評価を行った。

まず、各ハニカム構造体と同径の金属製の板で、ハニカム構造体の両端部を覆い、更に、ハニカム構造体と同径のゴムチューブで、金属製の板を固定した後、 当該ゴムチューブとその周辺にゴムテープを貼り付け、水が入らないように密閉 した。

次に、この状態で、ハニカム構造体を水中に沈め、ハニカム構造体の任意の個所が破損するまで、水圧を上げ、破損した水圧を、圧縮強度(MPa)として評価した。

#### (評価結果)

図3に示すように、隔壁厚さを総て同一にした比較例1のハニカム構造体では 、圧縮強度が約2MPaであるのに対し、特定のハニカムセグメントについての み、隔壁厚さを 0. 3 0 4 mmから 0. 4 3 2 mmとした実施例 1 のハニカム構造体では、圧縮強度が約 4 M P a と飛躍的に向上した。また、破損形態についても、比較例 1 のハニカム構造体では、図 1 (a)に示すハニカムセグメント 1 a で、選択的に隔壁の破損が発生したのに対して、実施例 1 のハニカム構造体では、破損個所に特に規則性は認められず、実施例 1 のハニカム構造体における圧縮強度の飛躍的向上が、特定のハニカムセグメントを特定の箇所に使用することで集中的な補強が図られることが認められた。なお、実施例 1 のハニカム構造体と同様の構成を有するもの場合には、全隔壁の厚さを 0. 4 3 2 mmとしたときでも、上記実施例 1 のハニカム構造体とほぼ同様の圧縮強度が得られ、しかも圧力損失や熱容量は、比較例のハニカム構造体より極めて小さいことが当然に期待できる。

### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、ハニカム構造体の使用時におけるクラック等の発生を高度に抑制することができるとともに、実用上充分な圧縮強度を維持しながら、高い浄化性能等の性能を発揮することができるハニカム構造体を提供することができる。

15

#### 請求の範囲

1. 複数の隔壁が相互に垂直に交差して、隔壁で規定される断面形状が四角形の流通孔が複数形成されている複数のハニカムセグメントの接合体からなるハニカム構造体であって、

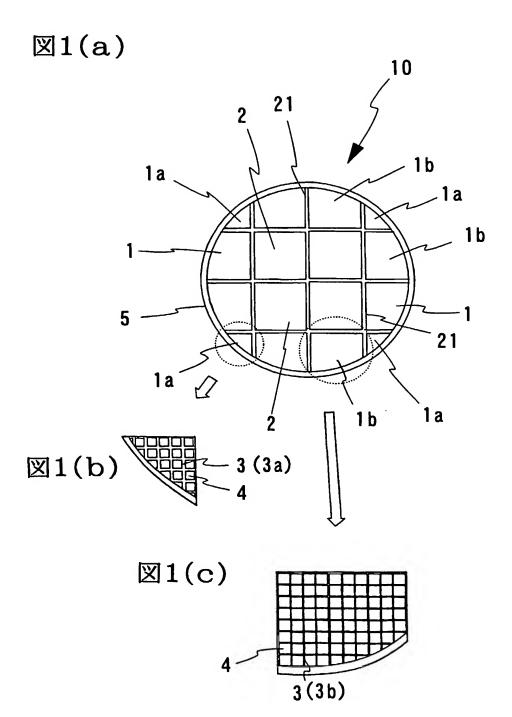
該ハニカム構造体の外周部の少なくとも一部を構成するハニカムセグメントの 少なくとも一部が、該ハニカム構造体のその他の部位を構成するハニカムセグメ ントより、圧縮強度が大きな構造を備えているものであることを特徴とするハニ カム構造体。

- 2. 前記ハニカム構造体の外周を構成するハニカムセグメントの少なくとも一部に配置される、流通孔の流路方向に対する垂直断面の隔壁長さ方向と、各隔壁が外周壁に接続する位置におけるハニカム構造体の外周接線とでなす角度が20~70°となる隔壁を含むハニカムセグメントが、ハニカム構造体のその他の部位を構成するハニカムセグメントより、圧縮強度が大きな構造を備えたものである請求項1に記載のハニカム構造体。
- 3. 前記ハニカム構造体の外周を構成するハニカムセグメントの少なくとも一部分に配置される流通孔の流路方向に対する垂直断面の隔壁長さ方向と各隔壁が外周壁に接続する位置におけるハニカム構造体の外周接線とでなす角度を20~70°とする隔壁を含むハニカムセグメントが、ハニカム構造体のその他の部位を構成するハニカムセグメントより、当該部分に平均隔壁厚さの大きな隔壁で構成されている構造を有する請求項1又は2に記載のハニカム構造体。
- 4. 前記ハニカム構造体の外周を構成するハニカムセグメントの少なくとも一部分に配置される流通孔の流路方向に対する垂直断面の隔壁長さ方向と各隔壁が外周壁に接続する位置におけるハニカム構造体の外周接線とでなす角度を20~70°とする隔壁を含むハニカムセグメントが、ハニカム構造体のその他の部位を構成するハニカムセグメントより、平均気孔率の小さな隔壁で構成されている構造を有するものである請求項1~3の何れか一項に記載のハニカム構造体。
- 5. 前記ハニカム構造体の外周を構成するハニカムセグメントの少なくとも一部分に配置される流通孔の流路方向に対する垂直断面の隔壁長さ方向と各隔壁が外周壁に接続する位置におけるハニカム構造体の外周接線とでなす角度を20~

- 70°とする該隔壁を含むハニカムセグメントがハニカム構造体のその他の部位 を構成するハニカムセグメントより、大きなセル密度を有するものである請求項 1~4の何れか一項に記載のハニカム構造体。
- 6. 前記ハニカム構造体の外周を構成するハニカムセグメントの少なくとも一部分に配置される流通孔の流路方向に対する垂直断面の隔壁長さ方向と各隔壁が外周壁に接続する位置におけるハニカム構造体の外周接線とでなす角度を20~70°とする該隔壁を含むハニカムセグメントが、断面形状が矩形である各流通孔の対角を結ぶ隔壁を更に有し、各隔壁間に、径方向の断面形状が三角形の流通孔が形成されているものである請求項1~5の何れか一項に記載のハニカム構造体。
- 7. 複数の隔壁が相互に垂直に交差して、各隔壁間に、径方向の断面形状が矩形の流通孔が複数形成されている複数のハニカムセグメントを接合してなるハニカム構造体であって、

該ハニカム構造体の外周を、該流通孔の流路方向に対して垂直な断面における隔壁長さ方向が、各隔壁が外周壁に接続する位置におけるハニカム構造体の外周接線に対して0°以上20°未満、又は70°より大きく90°以下となる隔壁のみからなるハニカムセグメントで構成することを特徴とするハニカム構造体。

# 1/3



WO 03/101585 PCT/JP03/05972

2/3

図2

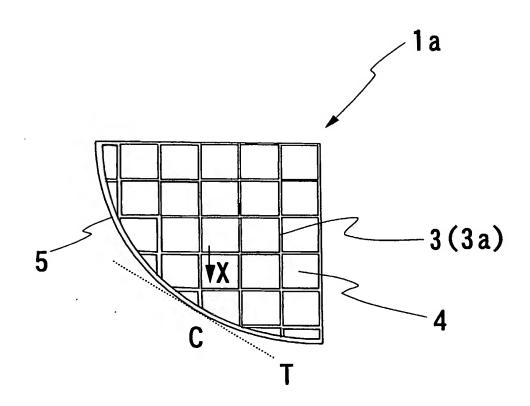
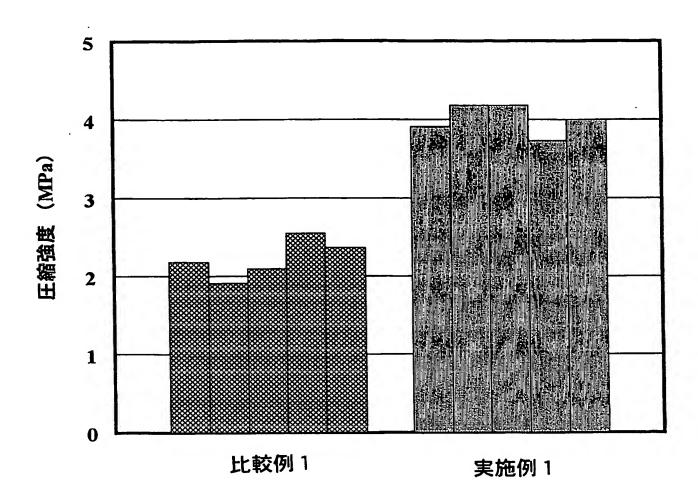


図3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/05972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> B01D39/20, 46/00, F01N3/02						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
	SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  Int.Cl <sup>7</sup> B01D39/20, 46/00, F01N3/02						
Jitsu Kokai	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI						
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where ap	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Relevant to claim No.			
X A	CD-ROM of the specification a the request of Japanese Utili No. 055676/1992(Laid-open No. (Ibiden Co., Ltd.), 28 June, 1994 (28.06.94), Claims; page 3, Par. No. [000 Par. No. [0012] (Family: none)	ty Model Application 047617/1994)	1 2-7			
	US 5514446 A (NGK INSULATORS 07 May, 1996 (07.05.96), Full text & JP 7-246341 A	, LTD.),	1-7			
× Furth	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
* Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published after the international filing date but later than the priority date claimed  "E" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family  Date of the actual completion of the international search  11 July, 2003 (11.07.03)  Date of mailing of the international search report  29 July, 2003 (29.07.03)						
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer				
		Telephone No.				

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/05972

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate of the relevant passages.		
	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage		
P,A	JP 2002-326035 A (NGK Insulators, Ltd.), 12 November, 2002 (12.11.02), Claims; page 6, Par. No. [0044] to page 13, Par. No. [0116] (Family: none)	1-7	
P,A	JP 2002-301325 A (NGK Insulators, Ltd.), 15 October, 2002 (15.10.02), Claims; page 4, Par. No. [0013] to page 6, Par. No. [0034] (Family: none)	1-7	
		· .	

A. 発明の風する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' B01D39/20, 46/00, F01N3/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' B01D39/20, 46/00, F01N3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1926-1996

日本国公開実用新案公報

1971-2003

日本国登録実用新案公報

1994-2003

日本国実用新案登録公報

1996-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連する	・・・関連すると認められる文献				
引用文献の	•	関連する			
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号			
X A	日本国実用新案登録出願4-055676号(日本国実用新案出願公開6-047617号)の願書に添付された明細書及び図面のCD-ROM(イビデン株式会社)1994.06.28,実用新案登録請求の範囲,第3頁段落【0004】-第6頁段落【0012】,(ファミリーなし)	1 2 – 7			
A	US 5514446 A (NGK INSULATORS, LTD.), 1996. 05. 07, 全文 & JP 7-246341 A	1 – 7			

#### 区欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- \* 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「〇」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際出願番号 PCT/JP03/05972

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2002-326035 A (日本碍子株式会社), 2002. 11. 12, 特許請求の範囲, 第6頁段落【0044】 -第13頁段落【0116】, (ファミリーなし)	1-7
PA	JP 2002-301325 A (日本碍子株式会社), 2002. 10. 15, 特許請求の範囲, 第4頁段落【0013】 -第6頁段落【0034】, (ファミリーなし)	1-7